

PRODUCTION OF OPTICAL COMPENSATING FILM

Patent Number: JP8240713
Publication date: 1996-09-17
Inventor(s): SASAKI JUN;; NAKAJIMA KENJI
Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP8240713
Application Number: JP19950042813 19950302
Priority Number(s):
IPC Classification: G02B5/30; G02F1/133; G02F1/1335
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide a method for producing an optical compensating film uniformly over the whole surface of the coating layer.

CONSTITUTION: In this producing method of the optical compensating film by forming an oriented film on a transparent film and a layer including a disk-like compound layer on the oriented film by applying a coating solution containing a disk-like compound and drying it, the rate (m/sec) of drying wind colliding with the disk-like compound layer after coating is controlled to ≤ 0.4 to the viscosity (mPa.s) of the disk-like compound layer.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-240713

(43) 公開日 平成8年(1996)9月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/30			G 0 2 B 5/30	
G 0 2 F 1/133	5 0 0		G 0 2 F 1/133	5 0 0
1/1335	5 1 0		1/1335	5 1 0

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-42813

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(22) 出願日 平成7年(1995)3月2日

(72) 発明者 佐々木 純

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 中島 賢二

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 光学補償フイルムの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 光学補償フイルムの塗布層前面にわたって均一に製造する方法を提供する。

【構成】 透明フイルム上に配向膜を形成し、該配向膜の上に円盤状化合物を含む塗布液を塗布し、乾燥することで円盤状化合物層を含む層を形成する光学補償フイルムの製造方法において、塗布後、円盤状化合物層に衝突する乾燥風の速度 [m/秒] を円盤状化合物層の粘度 [mP a · s] に対して0.4以下にすることを特徴とする光学補償フイルムの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】透明フィルム上に配向膜を形成し、該配向膜上に円盤状化合物を含む塗布液を塗布し、乾燥することで円盤状化合物を含む層を形成する光学補償フィルムの製造法において、塗布後、円盤状化合物を含む層に衝突する乾燥風の速度[m/秒]を、円盤状化合物を含む塗布液の粘度[mPa・s]に対して0.4以下にすることを特徴とする光学補償フィルムの製造方法。

【請求項2】円盤状化合物を含む塗布液が、固形分濃度を15～50重量%の範囲で含み、粘度が1～20[mPa・s]の範囲である請求項1に記載の光学補償フィルムの製造方法。

【請求項3】円盤状化合物を含む塗布液をワイヤーバーコートによって塗布することを特徴とする請求項2に記載の光学補償フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光学補償フィルムの製造方法に関し、特に表示コントラスト及び表示色の視角特性を改善するために有用な光学補償フィルムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】日本語ワードプロセッサやデスクトップパソコン等のOA機器の表示装置の主流であるCRTは、薄型軽量、低消費電力という大きな利点をもった液晶表示素子に変換されてきている。現在普及している液晶表示素子（以下LCDと称す）の多くは、ねじれネマチック液晶を用いている。このような液晶を用いた表示方式としては、複屈折モードと旋光モードとの2つの方式に大別できる。

【0003】複屈折モードを用いたLCDは、液晶分子配列のねじれ角が90°以上ねじれたもので、急峻な電気光学特性を持つため、能動素子（薄膜トランジスタやダイオード）が無くても単純なマトリクス状の電極構造で時分割駆動により大容量の表示が得られる。しかし、この複屈折モードを用いたLCDは応答速度が遅く（数百ミリ秒）、階調表示が困難という欠点を持っているため、能動素子を用いた液晶表示素子（TFT-LCDやMIM-LCDなど）の表示性能を越えるまでにはいたらない。

【0004】TFT-LCDやMIM-LCDには、液晶分子の配列状態が90°ねじれた旋光モードの表示方式（TN型液晶表示素子）が用いられている。この表示方式は、応答速度が速く（数十ミリ秒）、容易に白色表示が得られ、高い表示コントラストを示すことから他の方式のLCDと比較して高画質化には最も有力な方式である。しかし、ねじれネマチック液晶を用いているため、表示方式の原理上、見る方向によって表示色や表示コントラストが変化するという視角特性上の問題があり、CRTの視角特性にはいたらない。

【0005】特開平4-229828号、特開平4-258923号公報などに見られるように、一対の偏光板とTN型液晶セルの間に、位相差フィルムを配置することによって視野角を拡大しようとする方法が提案されている。上記特許公報で提案された位相差フィルムは、液晶セルに対して、垂直な方向に位相差がほぼゼロのものであり、真正面からはなんら光学的な作用を及ぼさず、傾けたときに位相差が発現し、液晶セルで発現する位相差を補償しようというものである。しかし、これらの方法によってもLCDの視野角はまだ不十分であり、更なる改良が望まれている。特に、車載用や、CRTの代替として考えた場合には、現状の視野角では全く対応できないのが実状である。

【0006】また、特開平4-366808号、特開平4-366809号公報では、光学軸が傾いたカイラルネマチック液晶を含む液晶セルを位相差フィルムとして用いて視野角を改良しているが、2層液晶方式となりコストが高く、非常に重く低消費電力からほど遠いものになっている。更に特開平4-113301号、特開平5-80323号公報に、液晶セルに対して、光軸が傾斜している位相差フィルムを用いる方法が提案されているが、一軸性のポリカーボネートを斜めにスライスして用いるため、大面積の位相差フィルムを、低コストでは得難いという問題点があった。また特開平5-157913号、EP0576304A1公報に、ポリカーボネートに特殊な延伸を行なうことにより、光軸が傾斜している位相差フィルムを用いる方法が提案されているが、やはり、大面積の位相差フィルムを低コストで得ることは難しい。更に、特開平6-265728号公報に光異性化物質を用いて光軸が傾斜している位相差フィルムを用いる方法が記載されている。この方法によれば、広い視野角特性を有し、軽量で、かつ低コストの液晶表示素子が実現できる。しかし、この方法の欠点として該位相差フィルムの熱、光に対する安定性が十分でないという問題点があった。

【0007】また、特開平5-215921号公報においては一対の配向処理された基板に硬化時に液晶性を示す棒状化合物を挟持した形態の複屈折板によりLCDの光学補償をする案が提示されているが、この案では従来から提案されているいわゆるダブルセル型の補償板と何ら変わることがなく、大変なコストアップになり事実上大量生産には向かない。さらに棒状化合物を使用する限りは、後に述べる光学理由によりその複屈折板ではTN型LCDの全方位視野角改善は不可能である。また、特開平3-9326号、及び特開平3-291601号公報においては配向膜が設置されたフィルム状基盤に高分子液晶を塗布することによりLCD用の光学補償板とする案が記載されているが、この方法では分子を斜めに配向させることは不可能であるため、やはりTN型LCDの全方位視野角改善は不可能である。

【0008】そこで、鋭意検討した結果、光学的に負の一軸性であると共に、光軸が傾斜した位相差板によって目的を達成することが突き止られている（特開平6-214116号公報）。更に、該位相差板を簡単な製法により、工業的に有利に製造するためにディスコティック液晶を透明フィルム上に塗布し、配向固定する方法を見出ししている（特開平6-118963号公報）。しかしながら、大面積の光学補償フィルムを製造するために、大面積のフィルム上に膜厚の均一な液晶層を形成することが難しく、とくに液晶層を塗布後、乾燥する工程において、ムラが発生し、光学特性を大面積で均一に制御することが困難な場合があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、特にTN型液晶表示素子における良好な視野角特性を表示画面全面に亘って均一に付与するために、円盤状化合物を含む層を有する大面積の光学補償フィルムの塗布層を均一に製造する方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題は、透明フィルム上に配向膜を形成し、該配向膜上に円盤状化合物を含む塗布液を塗布し、乾燥することで円盤状化合物を含む層を形成する光学補償フィルムの製造法において、塗布後、円盤状化合物を含む層に衝突する乾燥風の速度[m/秒]を、円盤状化合物を含む塗布液の粘度[mPa・s]に対して0.4以下にすることを特徴とする光学補償フィルムの製造方法。および、該円盤状化合物を含む塗布液が、固形分濃度を15~50重量%の範囲で含み、粘度が1~20[mPa・s]の範囲である光学補償フィルムの製造方法。および、該円盤状化合物を含む塗布液をワイヤーバーコートによって塗布することを特徴とした光学補償フィルムの製造方法によって達成される。

【0011】本発明者は、上述のような光学補償フィルムを量産するための技術検討を行ったところ、重要な開発課題は円盤状化合物を含む塗布液を配向膜上に塗布後、乾燥させる工程において、乾燥風が該塗布層に衝突して引き起こされる膜厚の不均一化を防止することであることを見いだした。この膜厚の不均一化をもたらす機構としては、風の乱れ自体が塗布層の液を吹きよせる作用以外に、溶媒の揮発の不均一化を引き起こして、塗布層の温度の不均一化による表面張力と粘度分布に不均一が生じて塗布層の液の流動が起こることが指摘できる。乾燥工程で風の乱れによる塗布層の膜厚の不均一化を防止するには、塗布層の塗布液粘度に対応して、塗布層に衝突する熱風風速を調整することが有効である。この時、（塗布層に衝突する風の速度[m/秒]）／（塗布層塗布液の粘度[mPa・s]）の比が0.1以下、好ましくは0.4以下になるようにすればよい。すなわち、塗布層の塗布液粘度が低いほど、より弱い風を塗布層に吹き当てるのが好ましい。塗布液の粘度は、通常の方法

の測定により25℃で測定した値である。また、風の速度は、塗布層の膜面から10mmのところで測定した値である。塗布層を乾燥する方法としては、熱風を衝突させる対流伝熱、または遠赤外線による放射伝熱を用いることが可能である。とくに放射伝熱を利用する場合は、防爆などの安全上や乾燥速度を一定に保つために、乾燥工程の空間における溶媒濃度をある値以下に保つことが要求され、揮発した溶媒を乾燥工程外部に排出する必要がある。この目的のために乾燥工程にパージ風を吹き込む必要がある。これによりTN型液晶表示素子における良好な視野角特性を表示画面全面に亘って均一に付与することができることが明らかとなった。

【0012】本発明における円盤状化合物を含む塗布液を配向膜上に塗布する方法としては、ワイヤーバーコート、ローラーコートエクストルージョンコート、スライドビードコート、カーテンコートなどが利用でき、その他の塗布方法も可能であるが、本発明の様に塗布液粘度が低い場合はワイヤーバーコートが好ましい。

【0013】熱風を吹き当てて乾燥する手段としては、熱風温度が30~150℃、熱風の流れが支持体を含む層に対して垂直から平行の角度で衝突してよく、熱風の吹き出し孔の形状としては、多孔板状、スリット板状、ノズル状であってよい。また、放射伝熱を利用して乾燥させる手段としては、熱を遠赤外線に変換するセラミック材料、たとえばコージエライト系を成形したものあるいは金属材料を該材料で被覆したものをを用いてよい。この場合熱源としては、スチーム、高温ガス、高温オイルを用いることが、防爆上好ましい。

【0014】本発明における円盤状化合物とは、例えば下記に列挙するディスコティック液晶、および他の低分子化合物やポリマーとの反応により、もはや液晶性を示さなくなったディスコティック液晶の反応生成物等のように、分子自身が光学的に負の一軸性を有する化合物全般を意味する。

【0015】ディスコティック液晶として代表的なものは例えば、C. Destradéらの研究報告、Mol. Cryst. Liq. Cryst. 71巻、111頁（1981年）に記載されている、ベンゼン誘導体、トリフェニレン誘導体、トルキセン誘導体、フタロシアニン誘導体や、B. Kohneらの研究報告、Angew. Chem. 96巻、70頁（1984年）に記載されたシクロヘキサン誘導体及びJ. M. Lehnらの研究報告、J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1794頁（1985年）、J. Zhangらの研究報告、J. Am. Chem. Soc. 116巻、2655頁（1994年）に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルが挙げられる。このほか下記に列挙する様なものであるが、分子自身が負の一軸光学異方性を持ち且つ斜め配向膜により基盤面に対して斜めに光軸が配向するものであれば、特に

5

6

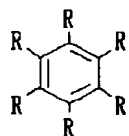
下記物質に限定されるものではない。

【化1】

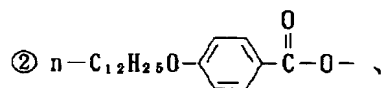
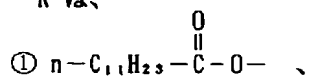
【0016】

*

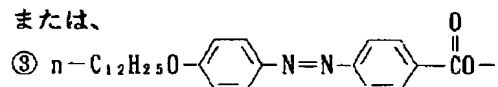
TE-1



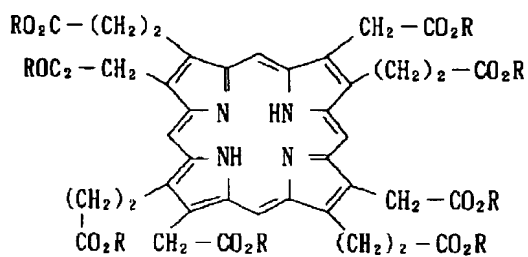
R は、



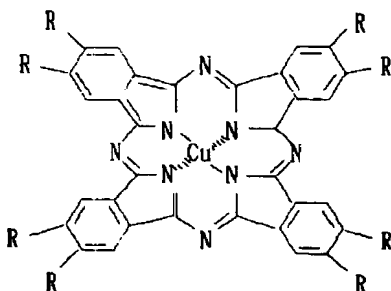
または、



TE-2

R は、 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}-$

TE-3

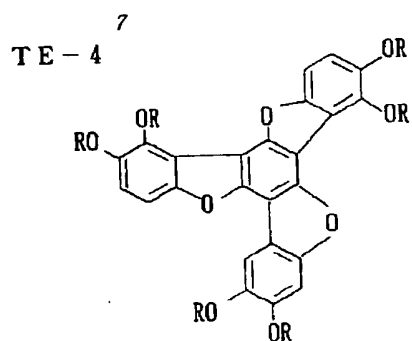
R は、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_2-$

【0017】

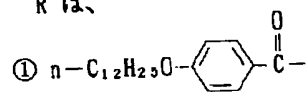
【化2】

(5)

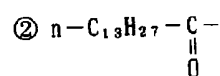
8



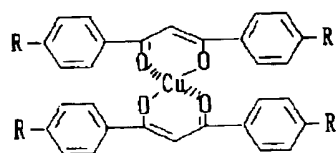
R は、



または、

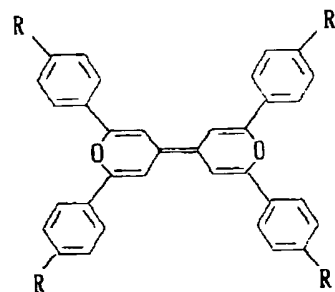


TE-5



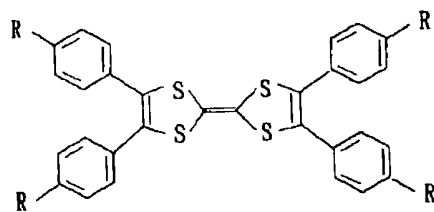
R は、 $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}-$

TE-6



R は、 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}-$

TE-7



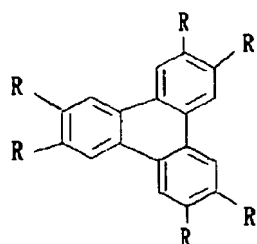
R は、 $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}-$

【0018】

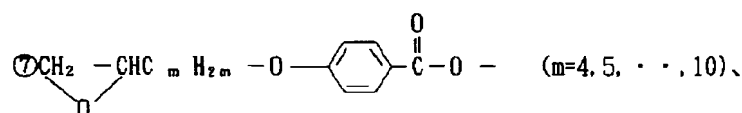
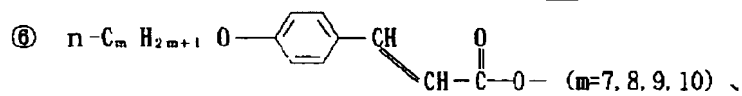
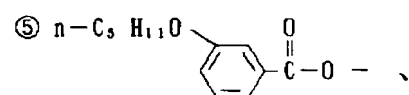
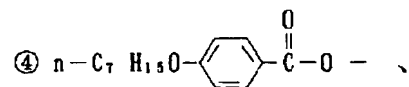
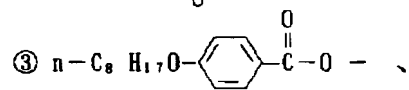
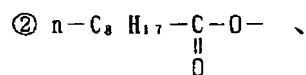
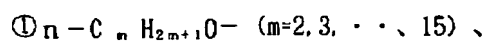
【化3】

TE-8

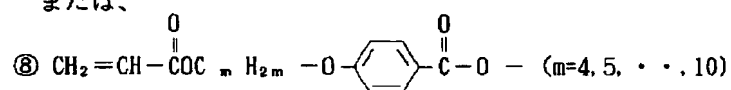
10



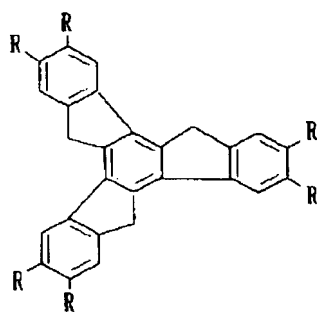
R は、



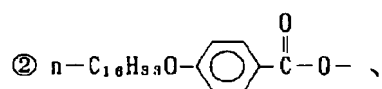
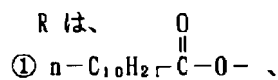
または、



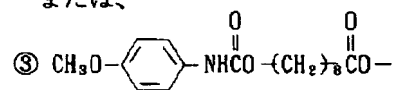
TE-9



R は、



または、

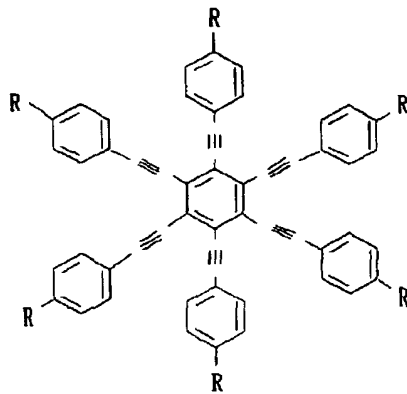


【化4】

【0019】

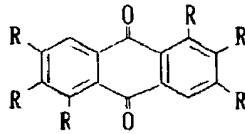
11
TE-10

12

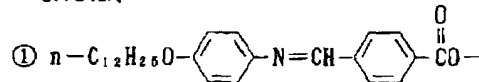
R は、 C_7H_5O-

TE-11

R は、



または、



【0020】本発明における負の一軸性とは、光学異方性を有するフィルムの3軸方向屈折率を、その値が小さい順に n_1 、 n_2 、 n_3 としたとき、 $n_1 < n_2 = n_3$ の関係を有するものである。従って光学軸方向の屈折率が最も小さいという特性を有するものである。ただし、 n_2 と n_3 の値は厳密に等しい必要はなく、ほぼ等しければ十分である。

【0021】本発明の透明フィルムは光透過率が良好であることが好ましい。具体的には、光の透過率が80%以上、更には90%以上であることが好ましい。従って、ゼオネックス（日本ゼオン）、ARTON（日本合成ゴム）、フジタック（富士フィルム）などの商品名で売られている固有複屈折値が小さい素材から形成された支持体が好ましい。しかし、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン等の固有複屈折値が大きな素材であっても、製膜時に分子配向を制御することによって光学的に等方的な支持体を形成することも可能であり、それらも好適に利用される。具体的には、支持体の面内の主屈折率を N_x 、 N_y 、厚み方向の主屈折率を N_z 、厚みを d とした時に、下式（2）で表せる面配向性 Re 値の範囲が、20nm乃至300nm、更に好ましくは30nm乃至150nmである。この面配向の条件を満たすことにより、視角特性の改善に著しい効果をもたらす。

【0022】式（1）

$$Re = (N_x + N_y) / 2 - N_z \times d$$

【0023】本発明の光学補償フィルムを作成する場合は、その製造工程において円盤状化合物例えばディスコティック液晶を均一に斜め配向させ得るための工程を必要とする。具体的には配向膜を塗布した長尺のフィルムを均一にラビングする工程、ディスコティック液晶を塗布する工程、ディスコティック液晶形成温度まで昇温する工程、さらに円盤状化合物が、架橋可能な分子の場合はUV光照射などの架橋処理を施し、冷却する工程などである。これにより該ディスコティック液晶は均一な斜め配向をし、その配向を崩さずに常温で個体になる。本発明に用いるディスコティック液晶のディスコティック液晶相をとる温度としては、好ましくは90℃以上300℃以下、特に好ましくは90℃以上150℃以下である。

【0024】本発明において用いることができるディスコティック液晶の配向処理には、様々な方法がある。単純に基板表面をラビング処理し、その上に塗設するだけで有効な配向が得られるディスコティック液晶・基板の組み合わせもあるが、最も汎用性が高い方法は配向膜を使う方法である。配向膜としては、無機物斜方蒸着膜、或いは特定の有機高分子膜をラビングした配向膜がこれにあたる。また、アゾベンゼン誘導体からなるLB膜の

ように光により異性化を起こし、分子が方向性を持って均一に配列する薄膜などもこれにあてはまる。

【0025】有機配向膜としては代表的なものとしてポリイミド膜がある。これはポリアミク酸（例えば、日産化学（株）製SE-7210）を基板面に塗布し100℃から300℃で焼成後ラビングすることにより、ディスコティック液晶を配向させることができる。また、アルキル鎖変性系ポパール（例えば、クラレ（株）製MP203、同R1130など）の塗膜ならば焼成は必要なく、ラビングするだけで該配向能が付与できる。その他、ポリビニルブチラール、ポリメチルメタクリレート、など疎水性表面を形成する有機高分子膜ならば大抵のものがその表面をラビングすることによりディスコティック液晶配向能を付与できる。また、無機物斜方蒸着膜としては代表的なものにSiO斜方蒸着膜がある。これは、真空槽内においてベースフィルム面に斜め方向からSiO蒸着粒子を当て、約20～200nm厚の斜め蒸着膜を形成させて配向膜とするものである。この蒸着膜によってディスコティック液晶が配向をすると該液晶層の光軸は、SiO蒸着粒子が飛んできた軌跡を含み該ベースフィルム面に垂直な平面上の特定の方向を向く。

【0026】上記配向膜は、その上に塗設されたディスコティック液晶分子の配向方向を決定する作用がある。但し、ディスコティック液晶の配向は配向膜に依存するため、その組み合わせを最適化する必要がある。次に、一旦配向したディスコティック液晶分子は基板面とある角度 θ をもって配向しているが、1成分系では斜め配向の角度は配向膜の種類によってあまり変化せず、ディスコティック液晶分子固有の値をとることが多い。また、ディスコティック液晶分子2種以上を混合するとその混合比によりある範囲内の傾斜角の調整が可能である。従って、斜め配向の傾斜角制御にはディスコティック液晶種の選択、更には2種以上のディスコティック液晶分子を混合するなどの方法が有効である。

【0027】透明フィルム上に塗設されたディスコティック液晶を斜めに配向させる上記以外の方法として、磁場配向や電場配向がある。この方法においてはディスコティック液晶を基板に塗設後、所望の角度に磁場、或いは電場をかけるゾーンが必要であるがそのゾーン自体をディスコティックネマティック相が形成される温度に調整しておく必要がある。本発明では、これらの方法を併用しても良い。

【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

実施例1

トリアセチルセルロース（富士写真フィルム（株）製、厚み：100 μ m、 $\{(nx+ny)/2-nz\} \times d = 70$ nm）のロールフィルムの一側の側にゼラチン層（層厚：0.1 μ m）を塗設した。次に、塗設したゼラチン層の上に長鎖アルキル変性ポパール（MP-203、クラレ（株）製）の塗布液を塗布し、60℃の熱風を90秒間吹き当てて乾燥させた後、ラビング処理を行い配向膜を形成した。この配向膜上に、表1に示す固形分濃度と支持体を含む配向膜単位面積当たりの塗布量を変えた各種組成の液晶層塗布液を塗布し、同じく表1に示す熱風を吹き当てる乾燥条件にて乾燥後、続いて液晶層が形成されたフィルムを、120℃に設定された恒温槽に2分間入れてディスコティック液晶を配向させ、熟成させた後に、引き続き120℃の条件下で水銀灯（400ワット）を30秒間照射して該液晶分子を架橋固定した後、室温まで放冷することにより、光学補償フィルムを得た。液晶層塗布液に含まれる素材は下記の通りである。ディスコティック液晶（前記化合物例：TE-8（ \odot ：m=4））光重合開始剤（イルガキュア369、日本チバガイギー（株）製）が該液晶の1.2重量%、モノマー（SARTOMER306、ソマール（株）製）が該液晶の25重量%、バインダー（CAB531、イーストマンケミカル（株）製）が該液晶の2.5重量%、溶媒がメチルエチルケトンである。液晶層の塗布方式としてワイヤーバーコートを用い、塗布幅は300[mm]、塗布速度は20m/分であった。なお、塗布液の粘度は、振動粘度計タイプCJV-5000（秩父セメント（株）製）を用いて25℃で測定した。また、乾燥風の風速は、塗布膜の面から10mmのところまで熱線風速計タイプ24-6131（カノマックス製）を用いて測定した。

【0029】実施例1で得られた光学補償フィルムを偏光板のクロスニコル間にはさみ、光学補償フィルムの液晶層の膜厚の不均一により視られるムラを評価した結果を表2に示す。

【0030】

【表1】

表 1

サンプル 番号	液晶層固 形分濃度 [wt%]	液晶層塗布液 粘度 [mPa・S]	液晶層 塗布量 [ml/cm ²]	熱風衝突 風速 [m/秒]
1	3.5	4.0	10.4	1.8
2	3.5	4.0	10.4	1.6
3	3.5	4.0	10.4	1.3
4	3.0	2.9	12.1	1.6
5	3.0	2.9	12.1	1.3
6	3.0	2.9	12.1	1.1
7	3.0	2.9	12.1	0.8
8	2.6	2.2	13.8	1.0
9	2.6	2.2	13.8	0.8
10	2.6	2.2	13.8	0.6
11	2.0	1.4	17.3	0.6
12	2.0	1.4	17.3	0.4

【0031】

* * 【表2】

表 2

サンプル 番号	(衝突する風の速度) [m/秒] ÷ (液晶層粘度) [mPa・S]	液晶層 のムラ	備考
1	0.45	発生	比較例
2	0.4	良好	本発明
3	0.33	良好	"
4	0.55	強く発生	比較例
5	0.45	発生	本発明
6	0.38	良好	"
7	0.28	良好	"
8	0.45	発生	比較例
9	0.36	良好	本発明
10	0.27	良好	"
11	0.43	発生	比較例
12	0.29	良好	本発明

【0032】

【発明の効果】実施例から明らかなように、本発明の光学補償フィルム製造方法により均一な膜厚の液晶層が得られ、TN型液晶表示素子における良好な視野角特性を

表示画面全面に互って均一に付与することができる、ディスプレイ用液晶を含む層を有する大面積の光学補償フィルムを製造することができる。